



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 43 11 138 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 J 11/06**  
B 29 B 17/00  
// C08L 69:00, C08J  
3/20 (C08L 69/00,  
55:02, 25:12, 67:02)

⑳ Aktenzeichen: P 43 11 138.6  
㉔ Anmeldetag: 5. 4. 93  
㉕ Offenlegungstag: 6. 10. 94

DE 43 11 138 A 1

㉗ Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉘ Erfinder:  
Hähnsen, Heinrich, Dipl.-Chem. Dr., 4100 Duisburg,  
DE; Pritzl, Dirk, 4155 Greifath, DE; Bier, Peter,  
Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE; Grigo, Ulrich,  
Dipl.-Chem. Dr., 4152 Kempen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Recycling von Thermoplasten mit dünnen Beschichtungen aus Schmelze-inerten Fremdstoffen

⑤7 Verfahren zur Aufarbeitung von Formkörpern und Halbzeugen aus thermoplastischen Kunststoffen mit dünnen Beschichtungen aus für die Kunststoffschmelze weitgehend inerten Fremdstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man ganze Teile, jedoch vorzugsweise geschredderte oder gemahlene Teile nach Reinigung und Trocknung über die Schmelze unter für den thermoplastischen Kunststoff üblichen Bedingungen zu Granulat oder Formteilen verarbeitet und die Beschichtung kleiner als 10 µm, vorzugsweise kleiner als 5 µm dick ist.

DE 43 11 138 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

## Beschreibung

Abfälle, die bei der Herstellung von bedampften oder anderweitig dünn beschichteten Kunststoffteilen anfallen, wurden bisher nahezu ausschließlich durch Deponieren entsorgt. Es ist wünschenswert, das wertvolle Rohmaterial wiederzuverwenden. Das gleiche gilt auch für gebrauchte beschichtete Kunststoffteile, die bisher deponiert wurden. Recyclate solcher beschichteten Kunststoffteile, insbesondere Lampen- und Scheinwerferreflektoren, können statt dessen als Sekundärrohstoffe zur Herstellung von Kunststoffformteilen beliebiger Art verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren, dünn fremdstoff-beschichtete Polymere ohne vorherige Abtrennung der Beschichtung zu hochwertigen, einem äquivalenten Recyclat ohne Beschichtungsanteil vergleichbaren Recyclat aufzuarbeiten.

Kunststoffe mit dünnen funktionellen Überzügen, wie sie z. B. in Reflektoren, Gehäusen elektronischer Geräte und Verschleißungen anzutreffen sind, lassen sich durch Mahlen und Homogenisieren über die Schmelze, entweder in einem separaten Schritt oder bei der Verarbeitung, zu hochwertigen Werkstoffen recyclieren. Überraschenderweise ist die Oberfläche der Teile dabei von einer Güte, die sogar ihre erneute Bedampfung oder Besputterung erlaubt. Ebenfalls überraschend ist, daß die Werkstoffeigenschaften der Recyclate sich nur wenig von denen des Materials unterscheiden, aus dem die Formteile hergestellt wurden. Die Eigenschaften liegen auf dem Niveau eines äquivalenten Recyclates, d. h. gleicher thermischer Historie, ohne über die Schmelze eingearbeitetem Beschichtungsanteil.

Werden Fremdstoff-beschichtete, z. B. dick lackierte oder galvanisierte Kunststoffformteile ohne vorherige Abtrennung der Beschichtung wieder verarbeitet, dann sind die Eigenschaften der resultierenden Kunststoffformteile meistens unbefriedigend. Dies ist auch dann der Fall, wenn das Recyclat mit Primaware gemischt wird, da große Teilchen der Beschichtung in der Matrix das neue Formteil bei mechanischer Belastung versagen lassen. Daher ist bei der fachgerechten Wiederaufarbeitung solchermaßen beschichteter Formteile die möglichst schonende Entfernung der Beschichtung ein wesentlicher Verfahrensschritt.

Die Patentanmeldung P 41 34 019.1 beansprucht für metallbeschichtete Kunststoffe ein chemisches Entschichtungsverfahren. Die Abfälle bzw. Altteile werden zu Bruchstücken von 0,1 bis 5 cm Durchmesser zerkleinert, danach mit Säure oder Base behandelt und nach dem Waschen abfiltriert und getrocknet.

Die US-Patentschrift 44 06 411 lehrt, daß sich der Metallanteil aus dem Mahlgut von kaltgemahlenem, metallbeschichteten Kunststoffformteilen durch übliche Trennverfahren wie Sieben, Windsichten, Schweb-Sink- oder magnetische Separation entfernen läßt.

Anspruchsvolleren Recycling-Verfahren des Standes der Technik für beschichtete Kunststoffformteile ist gemeinsam, daß sie vor der eigentlichen Wiederverarbeitung des Kunststoffmaterials eine Formteilentschichtung vornehmen müssen. Andererseits werden minderwertige Recyclat-Qualitäten beschrieben.

Es wurde nun gefunden, daß Kunststoffformteile und Produktionsausschuß mit funktionellen oder dekorativen Überzügen aus Fremdstoffen in einer Schichtstärke bis zu 10 µm, vorzugsweise bis zu 5 µm, auch ohne Entschichtung durch mechanisches Zerkleinern und Homogenisieren über die Schmelze in üblichen Aggregaten zu hochwertigen Werkstoffen recycliert werden können, wenn die Bestandteile der Beschichtung inert sind, d. h. die Kunststoffschmelze nicht oder nur wenig abbauen. Überraschenderweise ist die Oberfläche von aus solchen Recyclaten hergestellten Formteilen von einer Qualität, die eine erneute hochwertige Oberflächenveredelung, z. B. durch Bedampfung oder Besputterung erlaubt. Die genannten guten Materialeigenschaften findet man bereits an reinen Recyclaten, ohne Verdünnung mit Primaware.

Das erfindungsgemäße Recycling-Verfahren für dünn beschichtete Kunststoffformteile ist damit einfacher und wirtschaftlicher als solche, die mit Entschichtung arbeiten. Es ist zudem frei von Lösungsmitteln und gewinnt das Recyclat ohne eine Naßstufe, was Umwelt und Energieressourcen schont. Auch ist es nicht nötig, das Recyclat mit Primaware zu mischen, um die Eigenschaften zu verbessern.

Erfindungsgemäß zulässige Beschichtungen sind vor allem dünn und bestehen aus Stoffen, die die Schmelze des beschichteten Polymeren nicht oder nur in zulässiger Weise abbauen. Besonders geeignete Schichten sind daher solche, wie sie über Vakuumbeschichtungsverfahren des Standes der Technik auf Oberflächen von Kunststoffformteilen aufgebracht werden (siehe beispielsweise "Dünnschichttechnologie", Herg. H. Frey und G. Kienel, Düsseldorf, VDI-Verlag, 1987, S. 16 ff.). Hierzu gehören das Aufdampfen und Sputtern von Metallen, Legierungen und bestimmten Verbindungen sowie das PE-CVD-Verfahren (plasma enhanced chemical vapour deposition), mit dem man z. B. Kunststoffsubstrate für eine Beschichtung reinigt und aktiviert und die beschichtete Oberfläche schließlich gegen Korrosion, Alterung und andere Einflüsse transparent versiegelt. Geeignet im Sinne der Erfindung sind auch dünne Lackschichten, z. B. aus Polysiloxan zur Erhöhung der Kratzfestigkeit von Kunststoffoberflächen.

Zu den Kunststoffformteilen, die sich für eine Wiederaufarbeitung nach dem erfindungsgemäßen Recycling-Verfahren besonders eignen; zählen Reflektoren für Scheinwerfer und Lampen. Bei diesen ausgereiften technischen Teilen besteht die Ausrüstung der Kunststoffoberflächen aus einer dünnen Schicht Aluminium, gefolgt von einer Siegelschicht aus Polysiloxan.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Wiedergewinnung von Werkstoffen aus dünn fremdstoffbeschichteten Formteilen oder Halbzeugen aus thermoplastischen Kunststoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Mahlgut nach eventueller Reinigung und Trocknung einem Aufschmelzprozeß für den Polymeranteil in üblichen Plastifizieraggregaten entweder vor oder während der Verarbeitung unterworfen wird, die Fremdstoffbeschichtung bis zu 10 µm, vorzugsweise bis zu 1 µm dick ist und die Beschichtungsbestandteile die Schmelze des beschichteten Polymeren nicht oder nur in zulässiger Weise abbauen.

Bevorzugte Parameter der Plastifizierung sind die für den jeweiligen Kunststoff angegebenen Verarbeitungsbedingungen des Herstellers.

In den meisten Fällen wird der dünn fremdstoff-beschichtete thermoplastische Kunststoff vor der Weiterverarbeitung aufgeschmolzen und granuliert. Aber er kann auch als Mahlgut nach den technisch üblichen Spritzguß- oder Extrusionsverfahren wieder zu brauchbaren Formkörpern verarbeitet werden.

Aus Gründen der Qualitätskonstanz bietet es sich an, den beschichteten Kunststoff mit Primaware der jeweiligen Sorte und gegebenenfalls verschiedener Typen im oder als Gemisch aufzubereiten bzw. weiterzuverarbeiten.

Der gemahlene oder schmelzverarbeitete beschichtete Kunststoff läßt sich darüber hinaus mit anderen Kunststoffen mischen und zu Formteilen verarbeiten. Im Sinne der Erfindung beschichtete Polycarbonate beispielsweise werden vorzugsweise mit Acrylnitril/Butadien/Styrol-Pfropfpolymerisaten (ABS), mit Styrol-Acrylnitril-Copolymerisaten (SAN) oder mit gegebenenfalls elastomermodifizierten Polybutylenterephthalat (PBT) zu brauchbaren Mischungen verarbeitet.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch die Verwendung von Mahlgütern oder Recyclaten geeignet beschichteter thermoplastischer Kunststoffe zur Herstellung von Mischungen mit Neuware der gleichen Kunststoffsorte oder mit anderen Kunststoffen.

Recyclate aus dünn Fremdstoff-beschichteten thermoplastischen Kunststoffen können schließlich mit üblichen Additiven, Zuschlägen, Füll- und Verstärkungstoffen ausgerüstet werden.

#### Beispiele

Für die folgenden Versuche wurden weiß gefärbte Lampenreflektoren aus Bisphenol-A-Polycarbonat (Makrolon 2403, Bayer AG), und weiß gefärbte Kfz-Scheinwerferreflektoren aus einem Bisphenol-A-Copolycarbonat (APEC HT, Bayer AG) eingesetzt. Die Reflektorflächen waren mit Reinstaluminium bedampft und nach außen hin mit einer transparenten Polysiloxanschicht versiegelt. Die Gesamtschichtstärke betrug bei den Teilen aus Polycarbonat 5 µm und den Teilen aus Copolycarbonat 0,15 bis 0,2 µm.

Ein Teil der Reflektoren wurde erfindungsgemäß zu den Recyclaten I/A und III/A aufgearbeitet. Ein anderer Teil wurde zum Vergleich mit verdünnter NaOH vollständig entschichtet, gewaschen und getrocknet und aufgearbeitet (Recyclate I/B und III/B).

Darüber hinaus wurden Rechteckplatten aus ungebrauchtem Polycarbonat und Copolycarbonat, ebenfalls weiß pigmentiert, durch Spritzgießen hergestellt und zu den Recyclaten II/B und IV/B verarbeitet. Ein Teil der Rechteckplatten wurde mit Acrylat-Schutzlack (Lensgard II Rn 3600, farblos, der Firma Morton International) beschichtet und zu den Recyclaten II/A und IV/A aufgearbeitet.

In der Tabelle 1 sind die Bezeichnungen der Beispiele zusammengestellt.

Tabelle 1

#### Recycling-Verfahren

	mit Beschichtung	ohne Beschichtung
<b>Makrolon 2403</b>		
- Reflektoren	I/A <sup>*)</sup>	I/B
- Rechteckplatten	II/A	II/B
<b>Apec HT KU 1-9351</b>		
- Reflektoren	III/A <sup>*)</sup>	III/B
- Rechteckplatten	IV/A	IV/B

<sup>\*)</sup> Beispiele I/A und III/A sind erfindungsgemäß

#### Recyclat I/A (erfindungsgemäß)

Die Reflektoren aus Makrolon 2403 (durchschnittliche Wandstärke 2 mm; 5 µm starke Beschichtung aus Aluminium und Polysiloxan) wurden im Anlieferungszustand über einem 6-mm-Rundlochsieb gemahlen und vor der Materialprüfung aus Gründen der Materialhomogenität und Vergleichbarkeit bei 280°C extrudiert und anschließend granuliert. Der dazu benutzte gleichsinnig rotierende Doppelschneckenextruder mit einem Schneckendurchmesser von 32 mm wurde hierzu auf 10 kg/h Durchsatzleistung bei 100 U/min eingestellt.

#### Recyclat III/A (erfindungsgemäß)

Mit den Reflektoren aus Apec HT wurde ebenso verfahren, wobei die Extrusionstemperatur 320°C betrug. Die durchschnittliche Wandstärke der Teile betrug 2 mm, die Stärke der Beschichtung aus Aluminium und

Polysiloxan 0,15 bis 0,2 µm.

#### Recyclat I/B (Vergleich)

5 Die Reflektoren aus Makrolon 2403 wurden im Anlieferungszustand über einem 6-mm-Rundlochsieb gemahlen und das Mahlgut 15 Minuten unter Rühren bei 100°C mit 4%iger NaOH behandelt. Das so vollständig entschichtete Mahlgut wurde filtriert, kurz mit verdünnter Essigsäure behandelt, gewaschen und schließlich unter für Polycarbonat üblichen Bedingungen getrocknet.

#### 10 Recyclat III/B (Vergleich)

Mit den Reflektoren aus Apec HT wurde ebenso verfahren wie bei der Aufarbeitung zum Recyclat I/B.

#### Recyclat II/A (Vergleich)

15 Aus Makrolon 2403 wurde bei 300°C zu Rechteckplatten (155 mm × 75 mm × 2,5 mm) durch Spritzguß hergestellt, auf die anschließend einseitig eine Schicht Acrylat-Schutzlack in einer Stärke von 20 bis 30 µm appliziert wurde (Lengard II Rn 3600, farblos, der Firma Morton International). Die beschichteten und ausgehärteten Platten wurden über einem 6-mm-Rundlochsieb gemahlen und vor der Materialprüfung aus Gründen der  
20 Materialhomogenität und Vergleichbarkeit bei 280°C extrudiert und anschließend granuliert. Der dazu benutzte gleichsinnig rotierende Doppelschneckenextruder mit einem Schneckendurchmesser von 32 mm wurde hierzu auf 10 kg/h Durchsatzleistung bei 100 U/min eingestellt.

#### Recyclat IV/A (Vergleich)

25 Dieses Vergleichs-Recyclat wurde aus Apec HT KU 1-9351 hergestellt, wobei ebenso wie bei der Herstellung des Recyclats II/A verfahren wurde. Die Verarbeitungs- und Extrusionstemperaturen betrugen 340°C bzw. 320°C.

#### 30 Recyclat II/B (Vergleich)

Unbeschichtete Rechteckplatten aus Makrolon 2403 wurden wie bei der Herstellung von Recyclat II/A gemahlen und bei 280°C granuliert.

#### 35 Recyclat IV/B (Vergleich)

Unbeschichtete Rechteckplatten aus Apec HT KU 1-9351 wurden wie bei der Herstellung von Recyclat IV/A gemahlen und bei 320°C granuliert.

#### 40 Vergleich der Materialeigenschaften

Die Recyclate aus Makrolon (I/A, I/B, II/A, II/B) wurden bei 300°C, die Recyclate aus Apec HT (III/A, III/B, IV/A, IV/B) bei 340°C zu Prüfstäben für folgende Prüfungen abgespritzt:

- 45 — Zugversuch nach DIN 53 455 und 53 457
- Schlagzähigkeit bei Raumtemperatur nach ISO 180
- Schmelzindex MVI nach DIN 53 735 bei 300°C/5 kg (Makrolon) bzw. 320°C/2,16 kg (Apec HT)
- Wärmeformbeständigkeit HDT A nach ISO 75

50 Alle normgerecht ermittelten Prüfwerte wurden in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt.

55

60

65

Tabelle 2

Prüfwerte an Recyclaten aus Reflektor-Material

		Recyclate Makrolon		Recyclate Apec HT	
		I/A	I/B	III/A	III/B
Zugversuch					
Streckspannung	N/mm <sup>2</sup>	63	64	71	70
Streckdehnung	%	6,2	6,3	6,9	7,0
Reißfestigkeit	N/mm <sup>2</sup>	50	51	59	55
Reißdehnung	%	67	94	69	73
Zug E-Modul	N/mm <sup>2</sup>	2307	2329	2335	2300
Zähigkeit an ISO 180/1C	kJ/m <sup>2</sup>	n.g. <sup>*)</sup>	n.g. <sup>*)</sup>	n.g. <sup>*)</sup>	n.g. <sup>*)</sup>
Schmelzindex					
MVI 300°C/5 kg	cm <sup>3</sup> /10 min	23	23	-	-
MVI 320°C/ 2,16 kg	cm <sup>3</sup> /10 min	-	-	8,1	9,3
Wärmeformbe- ständigkeit					
HDT A	°C	126	127	164	162

\*) nicht gebrochen

Der Vergleich in Tabelle 2 zeigt, daß die erfindungsgemäß aufgearbeiteten Recyclate I/A und III/A im Rahmen der Fehlerbreiten der Prüfmethode nahezu gleiche Materialkennwerte aufweisen wie die vollständig entschichteten Recyclate I/B und III/B. Die Recyclate B sind in den angeführten Kriterien mit den Recyclaten A gleichwertig.

Ein weiterer Vergleich in Tabelle 3 verdeutlicht den negativen Einfluß von dicken Fremdstoffbeschichtungen (> 10 µm). Hierzu wurden Rechteckplatten (155 mm × 75 mm × 2,5 mm) aus Makrolon 2403 und Apec HT jeweils mit dem gleichen Acrylat-Schutzlack (Lengard II Rn 3600, farblos, der Firma Morton International) in einer Stärke von 20 bis 30 µm beschichtet und mit dieser Lackschicht nach dem Verfahren A zu den Recyclaten II/A und IV/A aufgearbeitet. Ebenso wurde mit Rechteckplatten ohne Lackbeschichtung verfahren (Recyclate II/B und IV/B). Schmelze-inerte Fremdstoffbeschichtungen in einer Schichtstärke > 10 µm setzen die Materialeigenschaften von Recyclaten gegenüber einem Recyclat gleicher Verarbeitung ohne Beschichtung deutlich herab.

Tabelle 3

Einfluß von dicken inerten Beschichtungen auf die Recyclat-Eigenschaften

		Recyclate Makrolon			Recyclate Apec HT		
		I/A	II/A	II/B	III/A	IV/A	IV/B
Zugversuch							
Streckspannung	N/mm <sup>2</sup>	63			71		
Streckdehnung	%	6,2			6,9		
Reißfestigkeit	N/mm <sup>2</sup>	50			59		
Reißdehnung	%	67			69		
Zug E-Modul	N/mm <sup>2</sup>	2307			2335		
Zähigkeit an ISO 180/1C	kJ/m <sup>2</sup>	ng.*			ng.*		
Schmelzindex							
MVI 300°C/5 kg	cm <sup>3</sup> /10 min	23			-		
MVI 320°C/ 2,16 kg	cm <sup>3</sup> /10 min	-			8,1		
Wärmefombe- ständigkeit HDT A	°C	126			164		

\*) nicht gebrochen

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufarbeitung von Formkörpern und Halbzeugen aus thermoplastischen Kunststoffen mit dünnen Beschichtungen aus für die Kunststoffschmelze weitgehend inerten Fremdstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ganze Teile, jedoch vorzugsweise geschredderte oder gemahlene Teile nach Reinigung und Trocknung über die Schmelze unter für den thermoplastischen Kunststoff üblichen Bedingungen zu Granulat oder Formteilen verarbeitet und die Beschichtung kleiner als 10 µm, vorzugsweise kleiner als 5 µm, dick ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile der Beschichtung die Schmelze des beschichteten Polymeren nicht oder nur insoweit abbauen, daß die Werkstoffeigenschaften des Recyclats durch diesen Polymerabbau nicht beeinflußt werden.
3. Verwendung von Mahlgütern oder Recyclaten gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Mischungen mit derselben Kunststoffsorte oder mit anderen Kunststoffen.
4. Ausrüstung von Recyclaten gemäß Ansprüchen 1 und 2 mit üblichen Kunststoff-Additiven wie Stabilisatoren, Flammenschutzmitteln und Pigmenten sowie mit Verstärkungs- und Füllstoffen wie Glasfasern, Glimmer und Kreide.